

СПОСІБ ОТРИМАННЯ БІОСОРБЕНТУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ЙОГО ХАРАКТЕРИСТИК

Важкі метали є небезпечними, токсичними забруднювачами з кумулятивною дією. Попадаючи із стічними водами комунальних підприємств у водні об'єкти, вони вступають у взаємодію з компонентами водного середовища і становлять загрозу для питного та рибогосподарського водопостачання.

Проблема забруднення поверхневих вод важкими металами та їх накопичення в осадах стічних вод, що утворюються на очисних спорудах комунальних підприємств є однією з пріоритетних у сфері охорони навколишнього природного середовища та ресурсозбереження.

Адже відсутність утилізації осадів стічних вод (ОСВ) та збільшення їх кількості на діючих мулових майданчиках призводить до відчуження нових ділянок землі під площадки складування, забруднення ґрунтових вод та повітря в той час, як ОСВ після додаткової обробки, з метою зменшення токсичного впливу важких металів, можуть бути використані в якості вторинної сировини.

Діючі мулові майданчики для зневоднення осадів часто не мають гідроізоляції і є джерелом забруднення ґрунтових вод та повітря. З огляду на це, осади міських стічних вод є небезпечними в санітарно-гігієнічному і екологічному відношенні і вимагають, з метою запобігання неконтрольованих забруднень, спеціальної обробки та пошуку нових напрямів їх утилізації.

В роботі запропонований спосіб отримання біосорбенту з ОСВ в режимі термічного піролізу та методика дослідження його питомої площі поверхні. Для цього ОСВ після попередньої обробки шляхом зневоднення та подрібнення піддають піролізу в ізолюваному від атмосфери герметичному контейнері, який сполучений гідравлічно з блоком управління процесом піролізу. При піролізі осади стічних вод перетворюються на оксиди металів і їх можна використовувати як біосорбент. Визначення питомої площі поверхні біосорбенту проводили методом низькотемпературної адсорбції азоту.

Ключові слова: утилізація, важкі метали, термічний піроліз, біосорбент, блок управління процесом піролізу, питома площа поверхні

Актуальність досліджень. Проблема переробки (ОСВ) комунальних підприємств, їх знешкодження та утилізації з кожним роком набуває особливої актуальності та вимагає нагального розв'язання, оскільки зберігання ОСВ на території очисних споруд перетворює їх в джерело бактеріальної і токсикологічної небезпеки. Кількість осадів зростає з кожним роком і в цілому по Україні становить понад 5 млрд.т. Для зберігання такої кількості осадів із господарського обороту вилучено більше 10 тис. га землі, з кожним роком ця територія збільшується [1,2]. Ця проблема характерна і для Івано-Франківської області. Так, в Івано-Франківську на очисних спорудах КП «Івано-Франківськводоокотехпром» є 13 мулових майданчиків, загальною площею 17400 м², на які щодобово поступає 49 т зневодненого осаду. В м. Коломия на очисних спорудах КП «Коломияводоканал» є 6 мулових майданчиків загальною площею 7000 м², на які щодобово поступає біля 10 т осаду, а в м. Калуш на мулові майданчики ТОВ «Карпатнафтохім» щодобово перекачується після переробки господарсько-побутових стоків біля 15 т осаду. В цілому на мулових майданчиках області площею біля 35 тис. м² зберігається понад 40 тис. тонн осаду господарсько-побутових стоків. Мулові майданчики заповнені більше допустимої норми і тільки незначна частина ОСВ утилізується в сільському господарстві [3-6]. Високий ризик забруднення довкілля вимагає пошуку нових напрямів утилізації ОСВ.

Високий ризик забруднення довкілля вимагає пошуку нових методів переробки та використання ОСВ.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Аналіз літературних джерел показує, що поширеним способом переробки ОСВ є їх спалювання. Проте, в результаті неповного згорання ОСВ в атмосферу попадає величезної кількості сажі і шкідливих органічних сполук. Це вимагає

застосування могутніх газоочисних установок і приводить до утворення нових відходів – золи, що створює додаткову проблему в пошуку методу її обробки та зберігання [7-10].

Метою роботи є розробка способу тримання біосорбенту в режимі термічного піролізу ОСВ.

Методика експерименту:

1 Принцип роботи установки для експериментальних досліджень зразків ОСВ в режимі піролізу. Установка включає муфельну піч із нагрівальною камерою, що встановлена у корпусі печі, нагрівач з термоелектричним перетворювачем та системою керування, герметичний контейнер із кришкою, встановлений в середині камери печі на центраторі. У кришці контейнера виконаний отвір, в якому встановлений патрубок, що проходить через отвір у дверках муфельної печі назовні та з'єднаний із блоком управління процесом піролізу через вхідний отвір маніпулятора, і далі сполучений через вихідний отвір маніпулятора, трубопровід і вентиль із вакуумним насосом. Трубопровід оснащений двома штуцерами із вентилями відповідно для відбору газоподібних продуктів процесу піролізу та сполучення з атмосферою, при цьому маніпулятор виконаний у виді трійника із наскрізним каналом та нарізами на кінцях, а з правої та лівої сторін вказаний маніпулятор оснащений відповідно клапанами, при чому в трійнику виконаний додатково різьбовий отвір, перпендикулярний до наскрізного каналу, через який приєднано мановакууметр.

Піроліз ОСВ проводиться після їх попередньої обробки шляхом зневоднення та подрібнення. ОСВ поміщають в ізольований від атмосфери герметичний контейнер, який сполучений гідравлічно з блоком управління процесом піролізу.

В блоці управління здійснюється ряд технологічних операцій процесу піролізу, що включає вакуумування всієї гідравлічної системи: контейнера зі зразками, маніпулятора і трубопроводу, дистанційно зв'язаного з вакуумним насосом, пробовідбірниками газової суміші і запобіжним вентилем зв'язку з атмосферою, а також проведення виміру тиску і продуктивності газової суміші, яка продукується в результаті реакції піролізу зразків осаду в контейнері.

2 Спосіб отримання біосорбенту. Для отримання біосорбенту відбиралися свіжі осад стічних вод масою 50 г. Відібрані зразки поміщалися у фарфорову чашку та висушувалися у сушильній шафі до відносної вологості 30%. Підготовлений висушений осад поміщали у реактор піролізу. Герметично закритий реактор поміщався в спеціально обладнану муфельну піч та нагрівався до температури 600°C (рис. 1). Під час нагріву здійснювався постійний контроль тиску та температури в реакторі. Тиск вимірювався завдяки манометру, що кріпився до газовивідної трубки реактора. Температура замірялася за допомогою вбудованої в муфельну піч термопари. Час піролізу складав 2 години.



Рис. 1. Установка для отримання біосорбенту

Результати експериментальних досліджень та обговорення. У результаті експериментальних досліджень була отримана ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті, рисунок 1. Згідно з теорією ВЕТ існує п'ять основних типів ізотерм адсорбції газів на твердих адсорбентах. Отримані результати можуть бути віднесені до IV типу ізотерм адсорбції. Даний тип ізотерм характерний для поруватих сорбентів, у яких адсорбція

обмежена об'ємом мезопор. Розмір мезопор при цьому знаходиться у межах 2-50 нм. Гранична адсорбція досягається при значеннях тиску $P/P_0 \ll 1$ [11,12]. Як видно з рис. 2 ізотерма адсорбції має типову петлю гістерезису, яка виникає через капілярну конденсацію азоту у порах при значеннях тиску $P/P_0 > 0,3$.

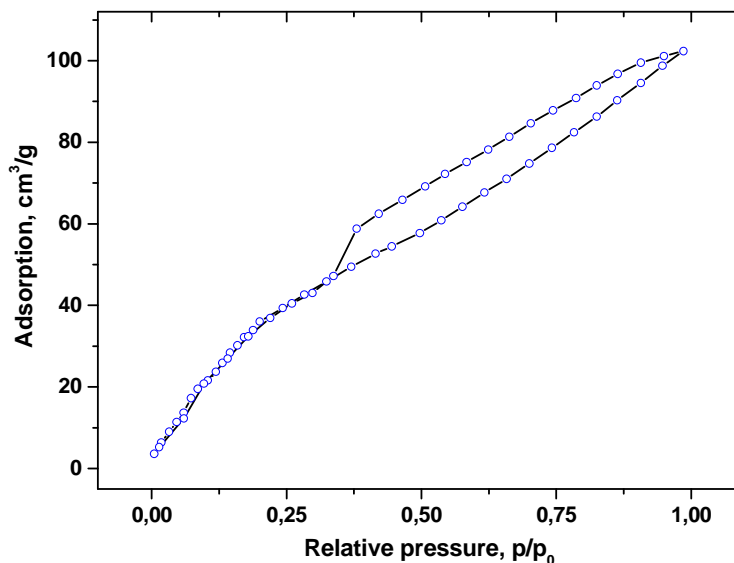


Рис. 2. Ізотерма адсорбції азоту на біосорбенті

Розбіжність ліній адсорбції та десорбції свідчить про заповнення газом мезопор. Дане явище пояснюється тим, що тиск конденсації над увігнутою поверхнею є меншим за тиск над плоскою поверхнею. Значення тиску при якому починається капілярна конденсація в досліджуваному біосорбенті ($P/P_0 > 0,3$) дозволяє визначити значення розміру пор [13]. Для визначення радіусу пор при відомому тиску використовувалось рівняння Кельвіна:

$$\frac{\ln P_r}{P_s} = -\frac{2V_m \times \sigma}{r \times R \times T}, \quad (1)$$

де P_r , P_s – тиск над меніском в капілярі і тиск насичення над плоскою поверхнею; V_m – молярний об'єм рідкого адсорбату поверхневий натяг рідкого адсорбату; r – радіус кривизни меніска в капілярах, який зазвичай вважають рівним радіусу капіляра.

Час дегазації зразків на аналізаторі Quantachrome Autosorb NOVA 2200e склав 20 годин при температурі 180°C. Маса дослідного зразка становила 0,051 г.

Опрацювання експериментальних даних дозволило отримати значення об'єму пор в залежності від їх розміру та питомої площі поверхні. На рис. 3 представлена гістограма розподілу об'єму пор в залежності від їх розміру.

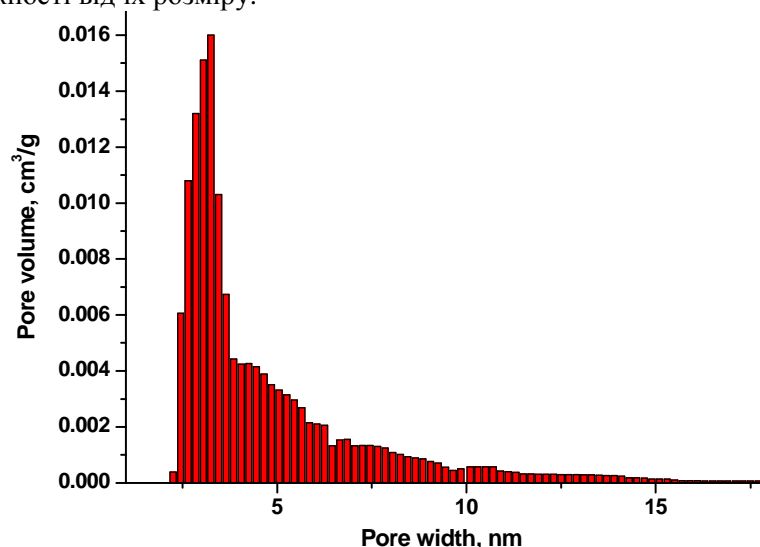


Рис. 3. Зв'язок між розміром пор та їх об'ємом

Так, з рис. 3 видно, що більшість пор у біосорбенті, розмір яких менше 5 нанометрів мають об'єм $0,006 - 0,016 \text{ см}^3/\text{г}$. При цьому середнє значення розміру пор складає $3,169 \text{ нм}$.

Також було встановлено зв'язок між розміром пор та площею поверхні біосорбенту. Так з рис. 4 визначено питому площу поверхні біосорбенту, яка складає $90,4 \text{ м}^2/\text{г}$.

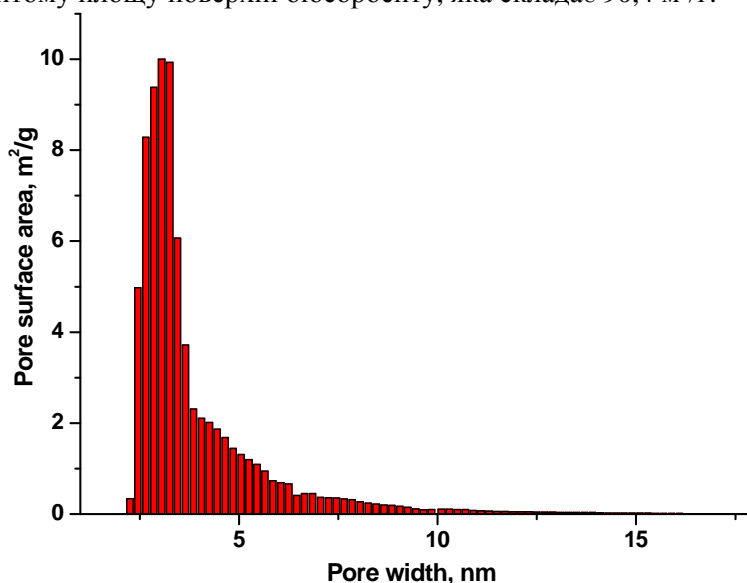


Рис. 4. Зв'язок між розміром пор та площею їх поверхні

Висновки:

- 1 В режимі термічного піролізу з осадів стічних вод отримано біосорбент.
- 2 Питому площу поверхні біосорбенту визначено на аналізаторі Quantachrome Autosorb NOVA 2200e і складає $90,4 \text{ м}^2/\text{г}$, середнє значення розміру пор складає $3,169 \text{ нм}$.
- 3 Установа для експериментальних досліджень зразків ОСВ в режимі піролізу може стати базою для оцінки конструктивних параметрів промислових установок значної потужності для переробки і утилізації осадів стічних вод в режимі піролізу.

Література

- 1 Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні у 2014 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. –К.: – 2016. – 350 с.
- 2 Міністерство екології та природних ресурсів України. Національна доповідь про стан навколишнього природного середовища в Україні в 2015 році / Міністерство екології та природних ресурсів України. К.: – 2017. – 308 с.
- 3 Івано-Франківська обласна державна адміністрація. Регіональна доповідь «Про стан навколишнього природного середовища в Івано-Франківській області в 2014 році» / Департамент екології та природних ресурсів. Івано-Франківськ, 2015. – 240 с.
- 4 Технологічний регламент роботи станції аерації КП «Івано-Франківськводокотехпром», 2012.
- 5 Технологічний регламент роботи станції аерації КП «Коломияводоканал», 2012.
- 6 Технологічний регламент роботи станції аерації ТОВ «Карпатнафтохім», 2012.
- 7 Евилевич А.З., Евилевич М. А. Утилізація осадков сточных вод. – Л.: Стройиздат, 1988.
- 8 Дрозд Г.Я., Зотов Н.И., Маслак В. И. Техничко-екологические записки по проблеме утилизации осадков городских и промышленных сточных вод. – Донецк: ИЕП НАН Украины, 2001. – 340 с.
- 9 Паенк Т., Законодательство Европейского Союза в области утилизации осадков // Водоснабжение и санитарная техника, 2003, №1. – С.35-41.
- 10 Европейская практика обращения с отходами: проблемы, решения, перспективы/Региональное Энергетическое Партнерство - Санкт-Петербург, 2005 - [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://govorusa.com/books/evropeyskaya-praktika-obrascheniya-s-othodami>.
- 11 Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука, 1999. – 470 с.
- 12 Полтораки О.М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 319 с.

13 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, Academic Press, New York, 1982, p. 121.

I. Zsidko

*State Agency of Water
Resources of Ukraine*

METHOD FOR OBTAINING BIOSORBENT AND STUDY OF ITS PROPERTIES

The problem of surface waters pollution with heavy metals and their accumulation in the sediments of wastewaters that are formed on the cleaning installations of municipal enterprises is the top priority in the area of environmental protection and resource saving. The absence of wastewaters sediments disposal and increase in their quantity in the active sludge banks lead to the expropriation of the new land sites for storage areas, pollution of underground waters and air while wastewaters sediments can be used as a secondary raw material after the additional processing aimed at reducing the toxic influence of heavy metals.

The author of article proposes the methods for obtaining biosorbent from wastewaters sediments using thermal pyrolysis and the methodology of its specific surface area study. For this purpose, the wastewaters sediments, after the previous processing by dehydration and grinding, are subjected to pyrolysis in the hermetically sealed container, which is isolated from air and connected hydraulically with pyrolysis process control block. In the process of pyrolysis, the wastewaters sediments are transformed into metals oxides which can be used as biosorbents. The biosorbent specific surface area was studied using the low temperature nitrogen absorption method.

Key words: disposal, heavy metals, thermal pyrolysis, biosorbent, pyrolysis process control block, specific surface area.

References

- 1 Ministerstvo ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. Natsionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ukraini u 2014 rotsi / Ministerstvo ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. – K.: – 2016. – 350 s.
- 2 Ministerstvo ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. Natsionalna dopovid pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ukraini v 2015 rotsi / Ministerstvo ekolohii ta pryrodnykh resursiv Ukrainy. K.: – 2017. – 308 s.
- 3 Ivano-Frankivska oblasna derzhavna administratsiia. Rehionalna dopovid «Pro stan navkolyshnoho pryrodnoho seredovyscha v Ivano-Frankivskii oblasti v 2014 rotsi» / Departament ekolohii ta pryrodnykh resursiv. Ivano-Frankivsk, 2015. – 240 s.
- 4 Tekhnolohichniy rehlament roboty stantsii aeratsii KP «Ivano-Frankivskvodoekotekhprom», 2012.
- 5 Tekhnolohichniy rehlament roboty stantsii aeratsii KP «Kolomyiavodokanal», 2012.
- 6 Tekhnolohichniy rehlament roboty stantsii aeratsii TOV «Karpatsnaftokhim», 2012.
- 7 Evylevych A.Z., Evylevych M. A. Utylyzatsiya osadkov stochnykh vod. – L.: Stroiizdat, 1988.
- 8 Drozd H.Ia., Zotov N.Y., Maslak V. Y. Tekhnyko-ekolohycheskye zapysky po probleme utylyzatsyy osadkov horodskykh y promyshlennykh stochnykh vod. – Donetsk: YEP NAN Ukrainy, 2001 – 340 s.
- 9 Paenk T., Zakonodatelstvo Evropeiskoho Soiuzu v oblasti utylyzatsyy osadkov // Vodospabzhenye y sanytarnaia tekhnika, 2003, №1. – S.35-41.
- 10 Evropeiskaia praktyka obrashcheniya s otkhodamy: problemy, resheniya, perspektyvy/Rehyonalnoe Enerhetycheskoe Partnerstvo - Sankt-Peterburh, 2005 - [Elektronnyi resurs] Rezhym dostupu: <http://govorusha.com/books/evropeyskaya-praktika-obrascheniya-s-othodami>.
- 11 Karnaukhov A.P. Adsorbtsiya. Tekstura dyspersnykh y porystykh materiyalov. – Novosybyrsk: Nauka, 1999. – 470 s.
- 12 Poltorak O.M. Termodynamika v fizycheskoi khymyy. – M.: Vysshaia shkola, 1991. – 319s.
- 13 S. J. Gregg and K. S. W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2nd edition, Academic Press, New York, 1982, p. 121.